

Bildungsenthalpien einiger Komplexe vom Typ $\text{Ni}(\alpha\text{-Phenylalkylamin})_4(\text{NCS})_2$ und deren Clathrate mit p-, o-, m-Xylol, Äthylbenzol und p-Äthyltoluol

Von G. GAWALEK, A. HÖG und H.-G. KÖNNECKE

Mit 3 Abbildungen

Dr.-Ing. Karl Smeykal zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Die Bildungsenthalpien der $\text{Ni}(\alpha\text{-Phenylalkylamin})_4(\text{NCS})_2$ -Komplexe werden mit zunehmender Länge der Seitenkette größer, während die der Clathrate in den meisten Fällen abnimmt. p-Xylol weist die höchste Bildungsenthalpie auf, m-Xylol die niedrigste. Wahrscheinlich tritt bereits in Lösung eine Aneinanderlagerung der Clathrat-Komponenten ein.

Einleitung

Zur Trennung isomerer Aromaten ist in neuerer Zeit verschiedentlich der Weg über die Clathratbildung mit koordinierten Metallverbindungen eingeschlagen worden. Bekanntlich haben einige WERNER-Komplexe die Eigenschaft, bestimmte isomere Aromaten selektiv einzulagern. Von W. D. SCHAEFFER¹⁾ und P. DE RADZITZKY²⁾ ist darüber sehr ausführlich berichtet worden. Es handelt sich vorwiegend um Komplexe der Thiocyanate der Übergangsmetalle, wie $\text{Me}(4\text{-Alkylpyridin})_4(\text{NCS})_2$ ¹⁾ und $\text{Me}(\alpha\text{-Phenylalkyl-}$

¹⁾ W. D. SCHAEFFER, W. S. DORSEY, D. S. SKINNER u. C. G. CHRISTIAN, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5870 (1957); W. D. SCHAEFFER, W. S. DORSEY u. C. G. CHRISTIAN, Meeting of the A. A. A. S. 1957; W. D. SCHAEFFER, U. S. Patent 2798069; W. D. SCHAEFFER W. S. DORSEY, U. S. Patent 2798102; W. D. SCHAEFFER u. J. D. WORDIE, U. S. Patent 2798103; W. D. SCHAEFFER, U. S. Patent 2798891; W. D. SCHAEFFER, A. C. MCKINNIS u. W. S. DORSEY, U. S. Patent 2849511; W. D. SCHAEFFER, U. S. Patent 2849513, 2876226, 2876227.

amin)₄(NCS)₂²⁾. Beide Typen unterscheiden sich nur durch ihre Liganden, deren physikalische und chemische Eigenschaften voneinander abweichen. Dadurch bedingt weichen auch die Komplexe in ihren Eigenschaften voneinander ab.

Nach RADZITZKY²⁾ weisen die Clathrate der α -Phenylalkylamin-Komplexe des Nickels eine geringere Stabilität auf als die 4-Alkylpyridin-Komplex-Clathrate. Diese Feststellung ist für technische Zwecke von Bedeutung. Aus zu stabilen Clathraten lassen sich die eingelagerten Verbindungen schwieriger isolieren, da nach Möglichkeit der Komplex dabei nicht zerstört werden soll. So läßt sich z. B. aus einem Ni(4-Methylpyridin)₄(NCS)₂-Clathrat, das p- und m-Xylol eingelagert enthält, durch Extraktion mit Heptan die Hauptmenge des m-Xylols entfernen, während das p-Xylol nur wenig extrahiert wird. Bei den weniger stabilen Clathraten der α -Phenylalkylamin-Komplexe müssen sich die eingelagerten Aromaten wesentlich leichter abtrennen lassen. Um Anhaltspunkte für die Stabilität einiger Komplexe und deren Clathrate zu bekommen, bestimmten wir ihre Bildungsenthalpien.

Im allgemeinen liegen die Bildungsenthalpien derartiger Clathrate koordinierter Metallverbindungen unterhalb 10 kcal/Mol. Für die Me(4-Äthylpyridin)₄(NCS)₂-Clathrate (Me = Mn, Fe, Co, Ni) der C₈-Aromaten wurden von GAWALEK³⁾ Werte von 3,1 bis 8,7 kcal/Mol gefunden, wobei das p-Xylol mit allen 4 Komplexen die höchsten Werte aufweist. Sehr wahrscheinlich beruht darauf die selektive Clathratbildung des p-Xylols. In ähnlicher Weise tritt die selektive Wirkung der Ni(α -Phenylalkylamin)₄(NCS)₂-Komplexe in Erscheinung.

Für unsere Bestimmungen wählten wir als Basen lediglich vier α -Phenylalkylamine aus. Die Amine sind von uns synthetisiert worden und lagen mit einer Reinheit von 98–99% vor. Tab. 1 gibt einen Überblick über die Kenndaten.

Die Aromaten (p-, m-, o-Xylol, Äthylbenzol, p-Äthyltoluol) sind gaschromatographisch auf ihre Reinheit untersucht worden. Die Verunreinigungen betragen in keinem Falle mehr als 5%.

²⁾ P. DE RADZITZKY, J. HANOTIER, J. BRANDLI u. M. HANOTIER-BRIDOUX *Revue Inst. Franc. du Petrole et Ann. des Combust. Liquides* **16**, 886 (1961); P. DE RADZITZKY, 6. Welterdölkongreß Frankfurt/Main, Section IV, Paper 1 (1963); P. DE RADZITZKY u. J. HANOTIER, *Ind. Engng. chem. Process Design and Development* **1**, 10 (1962); P. DE RADZITZKY u. J. HANOTIER, *Ind Chim. Belge* **27**, 125 (1962); P. DE RADZITZKY u. J. HANOTIER, *Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie* **15**, 892 (1962).

³⁾ G. GAWALEK u. H.-G. KÖNNECKE, *Revue de Chimie* **VII**, 875 (1962); G. GAWALEK u. H.-G. KÖNNECKE, *Chem. Techn.* **15**, 609 (1963).

Tabelle 1
Kenndaten der α -Phenylalkylamine

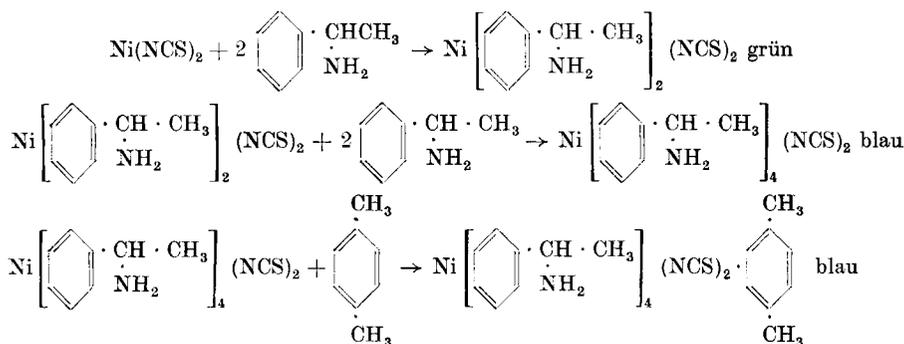
	K _{p-15 mm} ²⁾	n _D ²⁰ ²⁾	N		C		H	
			gef.	thero.	gef.	theo.	gef.	theo.
α -Phenyläthylamin	87—90°	1,5291	11,58	11,56	79,53	79,2	9,05	9,13
α -Phenylpropylamin	95—98°	1,5206	10,38	10,36	79,38	80,1	9,42	9,62
α -Phenylbutylamin	100—105°	1,5151	9,44	9,38	80,37	80,4	9,9	10,05
α -Phenyl-iso-valerylamin	107—110°	1,5070	8,59	8,58	81,24	80,9	10,34	10,57

2. Experimenteller Teil

Die für die Messung der Bildungsenthalpien verwendete Apparatur ist bereits früher beschrieben worden³⁾. Es konnten jedoch nicht die gleichen Bedingungen wie bei den 4-Alkylpyridin-Komplexen eingehalten werden.

Da bei der Bestimmung der Bildungsenthalpien das Fällungsverfahren angewendet wurde, war es notwendig, die Bildungswärmen der Komplexe und der Clathrate — in die dann die Bildungsenthalpie des Komplexes mit eingeht — zu ermitteln. Die Differenz aus den beiden Werten stellt die Enthalpie des Clathrates dar. Auf den Einsatz kristalliner Komplexe ist verzichtet worden, da nicht feststand, ob die Aktivität der kristallinen Komplexe durch den Herstellungsgang (Ausfällen, Trocknen) voll erhalten bleibt.

Bei der Komplex- bzw. Clathratherstellung ist mit einem geringen Überschuß an Amin und Aromat gearbeitet worden. Die Farbe der entstehenden Komplexe wechselte von grün zu Beginn der Komplexbildung in blau. Die grüne Farbe ist auf die primäre Bildung des 2-Basen-Komplexes zurückzuführen, während die tetrakoordinierte Form und die Clathrate blau sind. Rein formelmäßig verläuft der Bildungsvorgang folgendermaßen:



Während bei den $\text{Me}(4\text{-Alkylpyridin})_4(\text{NCS})_2$ -Komplexen und den entsprechenden Clathraten Unterschiede in den Kristallformen bestehen, konnten bei den α -Phenylalkylamin-Komplexen rein äußerlich keine Änderungen festgestellt werden. Komplex und Clathrat bilden feine Nadeln.

Bei der Komplex- und Clathratbildung setzt nach verschiedenen langen Zeiten die Kristallisation ein; so daß die Kristallisationswärme mit in die Bildungsenthalpie eingeht. Da die Kristallisation jedoch zeitlich sehr unterschiedlich erfolgt, treten Schwierigkeiten bei den Messungen auf. So kristallisiert z. B. das Clathrat des $\text{Ni}(\alpha\text{-Phenylbutylamin})_4(\text{NCS})_2 \cdot m\text{-Xylol}$ nach 9 Minuten plötzlich aus, während das $\text{Ni}(\alpha\text{-Phenyläthylamin})_4(\text{NCS})_2 \cdot$

m-Xylol erst nach 21 Minuten langsam Kristalle bildete. Durch die sehr unterschiedlichen Kristallisationsvorgänge ließen sich keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten. Durch Zugabe von Kristallkeimen zu den Komplexen bzw. Clathraten wurde erreicht, daß in jedem Falle innerhalb kurzer Zeit eine Kristallisation eintrat. Aus dem Temperaturverlauf (Abb. 1) war jedoch zu ersehen, daß die Kristallbildung nicht gleichmäßig erfolgte und der Temperaturgang dadurch ungünstig beeinflußt wurde. Auf diesem Wege erhaltene Enthalpiewerte zeigten untereinander starke Abweichungen. Die Werte für die Clathratbildung (einschließlich Bildungsenthalpie des Komplexes) des $\text{Ni}(\alpha\text{-Phenylbutylamin})_4(\text{NCS})_2 \cdot \text{o-Xylol}$ streuten zwischen 18970–23180 cal/Mol und wichen maximal um etwa 14% vom Mittelwert ab. Ähnlich lagen die Werte bei den übrigen Komplexen und Clathraten. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, war es erforderlich, eine Methode zu finden, bei der die Kristallisationswärme nicht mit in die Enthalpie eingeht. Wir gingen aus dem Grunde zur graphischen Auswertung der Temperaturkurven über.

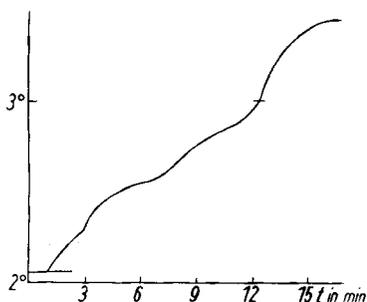


Abb. 1. Temperaturkurve bei der Clathratbildung von $\text{Ni}(\alpha\text{-Phenylbutylamin})(\text{NCS})_2\text{-o-Xylol}$ (mit Impfkristallen)

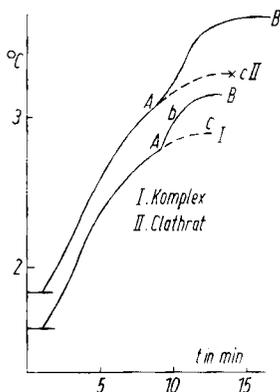


Abb. 2. Temperaturanstieg bei der Komplex- und Clathratbildung

In Abb. 2 wird der Verlauf des Temperaturanstiegs bei der Bildung des $\text{Ni}(\alpha\text{-Phenylbutylamin})_4(\text{NCS})_2$ -Komplexes graphisch dargestellt. Die Kurve zeigt in der 9. Minute erneut einen stärkeren Anstieg der Temperaturwerte. Im Reaktionsgefäß wurde ab der 9. Minute eine schnelle Kristallisation beobachtet. Somit entspricht dem erneut ansteigenden Kurventeil b die Kristallisationswärme. Durch Extrapolation des Kurventeiles a über den Punkt A hinaus erhält man den Punkt C, aus dem $\Delta t'$ und weiter die Bildungsenthalpie errechnet wird, ohne die Kristallisationswärme zu berücksichtigen. Die zweite Kurve in Abb. 2 zeigt den Temperaturverlauf bei der Clathratierung von p-Xylol durch $\text{Ni}(\alpha\text{-Phenylbutylamin})_4(\text{NCS})_2$. Hier setzt in der 9. Minute ebenfalls die Kristallisation ein. Δn der Nachperiode wird aus der mittleren Abkühlung der Nachperiode ermittelt, die bei der Bestimmung der Energieäquivalente des Kalorimeters gefunden wurden. Das Δn des Kurventeiles b läßt sich nicht verwenden, weil eine Nachkristallisation den absteigenden Ast der Kurve b flacher werden läßt und dem tatsächlichen Wärmeverlust nicht mehr entsprechen würde.

Durch die Berechnung der Bildungsenthalpie der Komplexe und der Clathrate nach der beschriebenen Methode ist man von der Größe und dem Auftreten der Kristallisations-

Tabelle 2
Bildungsenthalpien des Ni(α -Phenyläthylamin)₄(NCS)₂ und seiner Clathrate

Komponente	W	Δt	H' cal/Mol	\bar{H} cal/Mol	Abweichung H von H' in cal/Mol	Abw. %	\bar{H} cal/Mol
Komplex	144,5	1,487	-20765	-20404	361	1,76	-20404
	150,5	1,383	-20062		342	1,68	
	147,6	1,381	-20384		20	0,10	
Clathrat p-Xylol	148,97	1,722	-25633	-25484	169	0,66	-5080
	147,18	1,733	-25506		22	0,09	
	152,1	1,663	-25294		190	0,75	
Clathrat o-Xylol	145,9	1,672	-24394	-24280	114	0,47	-3876
	144,4	1,679	-24245		35	0,14	
	152,4	1,588	-24201		79	0,33	
Clathrat m-Xylol	140,4	1,668	-23419	-23084	335	1,45	-2680
	150,9	1,515	-22861		223	0,97	
	144,2	1,593	-22971		113	0,49	
Clathrat Äthylbenzol	146,0	1,729	-25170	-24898	272	0,91	-4494
	139,8	1,765	-24675		223	0,90	
	155,9	1,594	-24850		48	0,19	
Clathrat p-Äthyltoluol	156,4	1,541	-24101	-23374	273	1,12	-3970
	145,1	1,695	-24594		220	0,94	
	157,5	1,551	-24428		54	0,22	

Tabelle 3
Bildungsenthalpien des Ni(α -Phenylpropylamin)₄(NCS)₂ und seiner Clathrate

Komplex	Komponente	W	Zt	H'	\bar{H}	Abweichung H' von \bar{H} in cal/Mol	Abw. %	\bar{H} cal/Mol
Komplex		137,2	1,668	-22885	-22744	141	0,62	-22744
		143,32	1,571	-22516		228	1,00	
		137,7	1,658	-22881		87	0,38	
Clathrat	p-Xylol	144,1	1,764	-25419	-24568	49	0,19	-2724
		142,6	1,79	-25525		57	0,22	
		144,5	1,762	-25461		7	0,03	
Clathrat	o-Xylol	144,0	1,711	-24638	-24540	98	0,40	-1796
		144,0	1,691	-24350		190	0,77	
		141,0	1,747	-24633		93	0,38	
Clathrat	m-Xylol	141,44	1,688	-23875	-24159	284	1,18	-1415
		142,76	1,682	-24012		147	0,01	
		139	1,769	-24589		430	1,79	
Clathrat	Äthylbenzol	140,0	1,826	-25564	-25360	204	0,8	-2616
		136,0	1,846	-25106		154	1,0	
		139,7	1,819	-25411		51	0,2	
Clathrat	p-Äthyltoluol	139,8	1,79	-25024	-25151	127	0,5	-2407
		141,8	1,753	-24858		293	1,16	
		155,45	1,645	-25572		421	1,67	

Tabelle 4
Bildungsenthalpien des Ni(α -Phenylbutylamin)₄(NCS)₂ und seiner Clathrate

	Komponente	W	Δt	H' cal/Mol	\bar{H} cal/Mol	Abweichung H' von \bar{H} in cal/Mol	Abw. %	\bar{H} cal/Mol
Komplex		147,6	1,566	-23114	-23227	113	0,49	-23227
		146,7	1,592	-23355		128	0,55	
		144,8	1,603	-23211		16	0,09	
Clathrat	p-Xylol	155,4	1,615	-25097	-25397	300	1,18	-2170
		162,3	1,579	-25627		230	0,91	
		188,7	1,657	-25468		71	0,28	
Clathrat	o-Xylol	153,4	1,589	-24375	-24315	60	0,25	-1088
		149,7	1,619	-24236		79	0,33	
		147,3	1,652	-24334		19	0,08	
Clathrat	m-Xylol	152,96	1,530	-23403	-23306	97	0,42	-79
		144,0	1,621	-23342		36	0,15	
		147,5	1,571	-23172		134	0,57	
Clathrat	Äthylbenzol	142,4	1,785	-25418	-25303	115	0,45	-2076
		145,6	1,730	-25189		114	0,45	
		140,8	1,797	-25302		1	—	
Clathrat	p-Äthyltoluol	140,1	1,825	-25568	-25452	116	0,46	-2235
		143,3	1,776	-25450		2	—	
		143,8	1,762	-25338		114	0,47	

Tabelle 5
Bildungsenthalpien des Ni(α -Phenylisovalerylamino)₄(NCS)₂ und seiner Clathrate

	Komponente	W	Δt	H' cal/Mol	\bar{H} cal/Mol	Abweichung H' von H in cal/Mol)	Abw. %	\bar{H} cal/Mol
Komplex		148,6	1,561	-23 196	-23 503	307	1,3	-23 503
		138,8	1,71	-23 735		232	0,99	
		159,86	1,475	-23 579		76	0,32	
Clathrat	p-Xylol	150,89	1,633	-24 640	-24 419	221	0,91	-916
		136,9	1,760	-24 094		325	1,33	
		148,8	1,648	-24 522		103	0,42	
Clathrat	o-Xylol	154,9	1,533	-23 746	-23 835	89	0,37	-332
		150,1	1,593	-23 910		75	0,31	
		151,8	1,571	-23 848		13	0,05	
Clathrat	m-Xylol	146,5	1,614	-23 645	-23 528	117	0,49	-25
		142,7	1,640	-23 405		125	0,53	
		150,3	1,566	-23 537		9	0,04	
Clathrat	Äthylbenzol	152,8	1,655	-25 288	-25 291	3	0,01	-1788
		146,5	1,716	-25 139		152	0,6	
		153,2	1,661	-25 447		156	0,62	
Clathrat	p-Äthyltoluol	153,2	1,678	-25 707	-25 811	104	0,40	-2308
		152,1	1,698	-25 827		16	0,06	
		149,7	1,730	-25 989		87	0,34	

wärme unabhängig. Die Enthalpiewerte sind gut reproduzierbar. In einigen Fällen kann an Hand der Temperaturkurve die Kristallisationswärme errechnet werden. Aus der Größe der Flächenstücke, die zwischen den Kurventeilen a und b liegen, können Schlüsse auf die Höhe der Kristallisationswärme gezogen werden. Für die von uns vermessenen Clathrate liegen die Werte zwischen 3800 und 7500 cal/Mol.

3. Ergebnisse

In den Tab. 2–5 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengefaßt. Die Enthalpien der Komplexe werden mit zunehmender Länge der Seitenkette größer, wobei die Differenz zwischen α -Phenyläthylamin und α -Phenylpropylamin am größten ist. Umgekehrt nehmen die Enthalpien fast aller Clathrate mit zunehmender Länge der Seitenkette ab. So fallen die Werte beim p-Xylol von 5080 auf 916 cal/Mol. Beim Äthylbenzol und beim Äthyltoluol ist der Abfall nicht so groß (Abb. 3). Für m-Xylol liegen die Bildungsenthalpien der Clathrate mit allen vier Komplexen am niedrigsten.

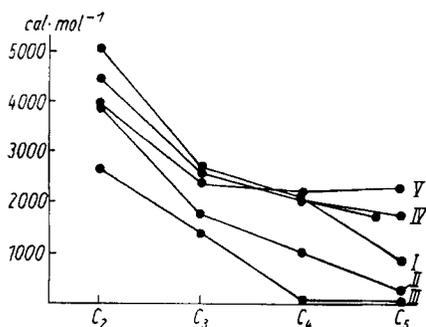


Abb. 3. Bildungsenthalpien der Clathrate in Abhängigkeit von der Länge der Seitenkette

- C₂: α -Phenyläthylamin
- C₃: α -Phenylpropylamin
- C₄: α -Phenylbutylamin
- C₅: α -Phenylisovalerylammin
- I. p-Xylol
- II. o-Xylol
- III. m-Xylol
- IV. Äthylbenzol
- V. p-Äthyltoluol

Aus den Resultaten kann geschlossen werden, daß die Werte allgemein unter den Bildungsenthalpien der 4-Äthylpyridin-Komplexe liegen. Lediglich ein Wert des p-Xylols ist größer. Es wird angenommen, daß die α -Phenylalkylamin-Komplex-Clathrate weniger stabil sind als die 4-Alkylpyridin-Komplex-Clathrate.

Die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen von den Mittelwerten sind minimal und für derartige Messungen durchaus vertretbar. Da die Messungen in der flüssigen Phase stattfanden, wird angenommen, daß bereits hier eine Zusammenlagerung der Moleküle erfolgt, die zu den erwähnten Energieänderungen führt. Ähnliche Schlüsse wurden für die Harnstoffadditionsverbindungen einiger Carbonsäuren bereits von SCHLENK⁴⁾ gezogen. An den 4-Alkylpyridinkomplexen wurde beobachtet³⁾, daß bei der

Bestimmungen von den Mittelwerten sind minimal und für derartige Messungen durchaus vertretbar. Da die Messungen in der flüssigen Phase stattfanden, wird angenommen, daß bereits hier eine Zusammenlagerung der Moleküle erfolgt, die zu den erwähnten Energieänderungen führt. Ähnliche Schlüsse wurden für die Harnstoffadditionsverbindungen einiger Carbonsäuren bereits von SCHLENK⁴⁾ gezogen. An den 4-Alkylpyridinkomplexen wurde beobachtet³⁾, daß bei der

⁴⁾ W. SCHLENK, jr., Ann. Chem. 565, 204 (1949).

Clathratierung der Komplex sich erst im Aromaten etwas löst und das Clathrat dann in einer anderen Kristallform kristallisiert, d. h., daß auch hier die Anlagerung der Moleküle aneinander bereits in Lösung erfolgt.

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. und med. Institute der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Oktober 1964.